Zur Kenntnis der Anthrachinon=derivate.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Wilfried Genth

aus

Weierbach a. d. Nahe.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.

Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.

1913.

Dekan und Referent:
Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meiner Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0028

Theoretischer Teil.

Versuche, das Dithioalizarin darzustellen, wurden schon vor 3 Jahren von Lenhard und Möller[1] unternommen. Sie hatten damals versucht, ausgehend vom 1-Amino-2-Brom-Anthrachinon die Amidogruppe in der 1-Stellung über die Diazoverbindung in die Rhodangruppe überzuführen. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali hätte hieraus das 1-Natriummerkaptid-2-Brom-Anthrachinon erhalten werden sollen. Durch Erhitzen mit Schwefelalkali hätte schließlich noch der Austausch des 2-Brom-Atoms gegen den Sulfhydrylrest erfolgen müssen. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche schlugen jedoch fehl, ebenso der Versuch, das 1-Amino-2-Disulfid über die Diazoverbindung in das 1-Dirhodanid-2-Disulfid überzuführen, und daraus durch Aufspaltung des Disulfides zum Alizarin zu gelangen.

Nachdem es dann Lenhard und Elias[2] gelungen war, aus dem 1-Amino-2-Brom-Anthrachinon nach der Sandmeyerschen Reaktion die in 1-Stellung haftende Aminogruppe gegen Jod auszutauschen und somit in guter Ausbeute das 1-Jod-2-Bromanthrachinon darzustellen, schien ein neuer Weg sich zu zeigen für die Gewinnung des Dithioalizarins. Nach den bisher gesammelten Erfahrungen schien es keine Schwierigkeit zu bieten, durch Kochen mit Schwefelalkali die beiden Halogenatome gegen den Merkaptanrest auszutauschen.

[1] Fritz Möller, Diss. Freiburg 1911.
[2] Ernst Elias, Diss. Freiburg 1913.

In der Tat bildete sich auch nach dem Kochen mit Schwefelnatrium eine rotviolette Merkaptidlösung, die auf Zusatz von Jodmethyl und Jodäthyl gelbgefärbte, gut kristallisierte Äther ergab. Ein Vergleich dieser Stoffe mit dem von Möller erstmals dargestellten Methyl- und Äthyläther des Dithioalizarins ergab, daß nicht, wie zu erwarten war, Identität vorlag. Da die neugewonnenen Äther sich zudem als völlig halogenfrei erwiesen, konnte die Entstehung dieser Stoffe von Elias zunächst nicht erklärt werden. Die Konstitution der entstandenen Verbindungen aufzuklären, sollte zunächst meine Aufgabe sein. Um größere Mengen der erwähnten Stoffe zur Verfügung zu haben, suchte ich erst die geringe Ausbeute, die Elias zu erzielen vermochte, zu verbessern, was mir dadurch gelang, daß ich an Stelle des Schwefelnatriums mit Kaliumpolysulfid das Jod-Brom-Anthrachinon umsetzte. Die Ausbeute ward dadurch wesentlich besser. In überraschend kurzer Zeit und mit erheblich besserem Erfolge verlief jedoch die Reaktion, als ich selbstbereitetes, alkoholisches Schwefelkalium anwandte und während des Reaktionsverlaufes in die siedende Lösung andauernd Schwefelwasserstoff einleitete. Unterließ ich das Einleiten dieses Gases oder verwandte ich selbstbereitetes Schwefelkalium, das längere Zeit gestanden hatte und nicht mehr intensiv nach Schwefelwasserstoff roch, so litt darunter einerseits die Ausbeute, andererseits stieg die Umsetzungszeit. Auf diese Weise in Besitz größerer Mengen reinen Materials sowohl des Thiomethyl-, Thioäthyl- wie Thiobenzyläthers gelangt, führte ich zahlreiche Analysen aus, deren Ergebnis mich erkennen ließ, daß im Molekül des Anthrachinons unmöglich mehr als ein Thiomethyl- bzw. Thioäthyl- oder Thiobenzylrest enthalten sein konnte. Da nach den zahlreichen bisher festgestellten Beobachtungen Substituenten in α-Stellung sich durch größere Reaktionsfähigkeit vor denen der β-Stellung auszeichnen,

schloß ich, daß das Jodatom im Verlaufe der Reaktion eliminiert und durch Wasserstoff ersetzt, und nur mit dem Bromatom in β-Stellung die normale Umsetzung eingetreten war. Traf meine Annahme zu, so mußten sich also die von Koch[1] erstmals dargestellten 2-Thiomethyl- bzw. 2-Thioätyl- und 2-Thiobenzyläther des Anthrachinons gebildet haben. Ein Vergleich der von Koch und von mir dargestellten Stoffe ergab bezüglich des Thiomethyläthers stets einen um 11,5° niedrigeren Schmelzpunkt, während die Stoffe in ihrem sonstigen Verhalten völlig identisch waren. Die Thioäthyl- und Thiobenzyläther dagegen stimmten in ihren physikalischen wie chemischen Eigenschaften völlig überein. Um die Identität meiner Stoffe mit den Kochschen weiterhin noch darzutun, stellte ich die Sulfone aus den drei Äthern dar und konnte auch für diese völlige Übereinstimmung nachweisen.

Der Versuch, das 1-Jod-2-Brom-Anthrachinon durch Austausch der Halogenatome gegen den Merkaptanrest in das Dithioalizarin überzuführen, mußte somit als gescheitert angesehen werden. Allein die beobachtete Tatsache, daß Halogenatome in α-Stellung so leicht zu eliminieren und durch Wasserstoff ersetzbar sind, veranlaßte mich zu untersuchen, ob dieser Austausch auch in anderen Fällen eintritt. Ich stellte daher die gleiche Reaktion auch mit dem von Lenhard und Hoffmann erstmals dargestellten 1-Jod-2-4-Dibrom-Anthrachinon an und konnte beobachten, daß auch in diesem Falle die Umsetzung in gleicher Weise eintrat. Das Jodatom und auch das Bromatom in α-Stellung wurden eliminiert, durch Wasserstoff ersetzt, und es resultierten auch hier wiederum die β-Thioäther des Anthrachinons.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche hoffte ich, daß es mir ohne Schwierigkeiten gelingen würde, auch

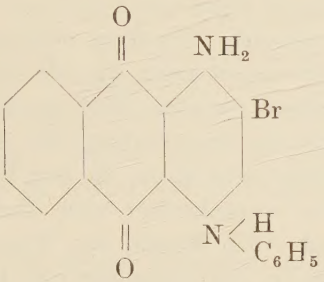
[1] Werner Koch, Diss. Freiburg 1910.

das 1-Amino-2-4-Dibrom-Anthrachinon der Reaktion zugänglich zu machen. Der Ersatz des Bromatoms in der 4-Stellung hätte mich dann zum 1-Amino-2-Merkaptan führen müssen. Durch Überführen des Merkaptans in Thioäther und durch Vergleich dieser Stoffe mit den von Lenhard und Möller aus dem 1-Amino-2-Brom-Anthrachinon dargestellten analogen Thioäthern hätte mir der Beweis für den Eintritt der Reaktion in gewünschtem Sinne erbracht werden müssen. Merkwürdigerweise versagte jedoch in diesem Falle die Reaktion völlig, und es war mir unmöglich, aus den schmierigen Reaktionsprodukten einheitliche, analysierbare Stoffe abzuscheiden.

Die in der beschriebenen Richtung unternommenen Versuche gab ich nun auf und wandte mich der Untersuchung des 1-Amino-2-4-Dibrom-Anthrachinons zu, ein Stoff, der Lenhard und seinen Schülern als Ausgangsmaterial zu zahlreichen Stoffen gedient hatte.

Nach einem Patente der Elberfelder Farbenfabriken vom Jahre 1900 reagieren Halogenatome des Anthrachinons mit primären aromatischen Aminen derart, daß bei der Siedetemperatur des betreffenden Amins unter Austritt von Halogenwasserstoff der Aminrest in den Kern eintritt. Dieser Reaktion versuchte ich nun mein Ausgangsmaterial, das 1-Amino-2-4-Dibrom-Anthrachinon, zu unterwerfen und wählte als Amin das Anilin. Wie zu erwarten und von Lenhard in mehreren Fällen schon konstatiert worden war, erwies sich das Bromatom in 4-Stellung als leicht der Umsetzung zugänglich, während das β-Bromatom selbst dann nicht in Reaktion trat, als ich in zahlreichen Versuchen im Autoklaven oder im Bombenrohre in Gegenwart von Kondensationsmitteln die Umsetzung mit einem zweiten Molekül Anilin zu erzwingen versuchte. Als resultierender Stoff ergab sich das 1-Amino-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon, eine

Substanz, die aus blauvioletten, wohlausgebildeten Kristallen bestand.

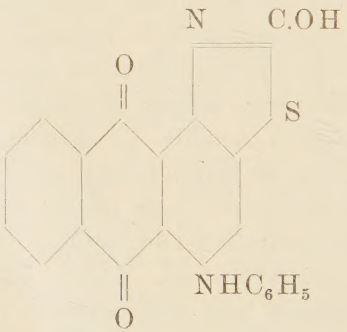


Der Eintritt des Anilidorestes in die durch intensivste färbende Wirkung ausgezeichnete 4-Stellung hat also eine Vertiefung der hellroten Färbung der Muttersubstanz zu blauviolett hervorgerufen.

Auffallenderweise zeigte sich nun das in 2-Stellung haftende Halogenatom, welches mit Anilin nicht in Reaktion zu bringen war, der Umsetzung mit Schwefelalkalien äußerst leicht zugänglich, wieder ein Beweis dafür, wie gerne Reaktionen sich vollziehen, bei denen eine Bindung von Schwefel und Kohlenstoff resultiert. Diese leichte Austauschbarkeit versuchte ich dadurch darzutun, daß ich mit Schwefelalkali aus dem 1-Amino-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon zunächst das 1-Amino-2-Alkalimerkaptid-4-Anilido-Anthrachinon darstellte, und die blauviolette Merkaptidlösung mit Halogenalkylen umsetzte. Die erhaltenen Stoffe zeigten durchweg große Neigung zur Kristallisation und zumeist die blauviolette Färbung der Muttersubstanz. Durch Einwirkung von Jodmethyl, Jodäthyl und Benzylchlorid vermochte ich so die entsprechenden Thiomethyl-, Thioäthyl- und Thiobenzyläther darzustellen, die ich ihrerseits wieder dadurch charakterisierte, daß ich die in 1-Stellung haftende Amidogruppe benzoylierte. Auch das Ausgangsmaterial unterwarf ich der letzterwähnten Reaktion, und gelangte durch Einwirkung von Benzalchlorid und Benzoylchlorid

zu dem gut kristallisierten 1-Benzyliden-Amino- und 1-Benzoylamino-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon. Durch den Eintritt dieser negativen Reste in die Amidogruppe wird der auxochrome Charakter derselben aufgehoben, und dadurch schwindet auch die blauviolotte Färbung, um in eine lichtere, braune Färbung überzugehen, die nur noch durch die Anwesenheit der Anilidogruppe in 4-Stellung bedingt sein kann, da dem Bromatom in der 2-Stellung weder auxochromer noch chromophorer Charakter zukommt. Ein Ersatz des Wasserstoffatoms in dem Anilidorest in der 4-Stellung trat bei der Behandlung mit Benzoylchlorid nicht ein.

Mit Chlorkohlensäureäthylester und der Merkaptidlösung vermochte ich den normalen Thiokohlensäureester darzustellen. Durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien tritt Abspaltung der Äthylgruppe unter Bildung der freien Säure ein, die aber sofort unter Ringschluß und Abspaltung eines Moleküls Wasser mit der benachbarten Amidogruppe reagiert, wobei ein 1-2-Oxythiazol des 4-Anilido-Anthrachinons entsteht.

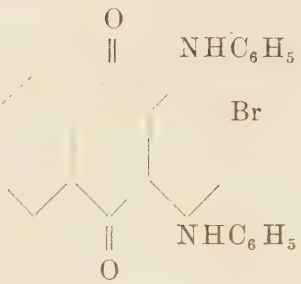


Auffallend träge vollzog sich dagegen die Umsetzung des β-Bromatoms mit Thiophenolnatrium und p-Thiokresolnatrium unter Bildung der entsprechenden Thiophenol- und p-Thiokresoläther, eine Reaktion, die bislang in anderen Reihen so äußerst leicht sich durchführen ließ.

Ohne bemerkenswerte Schwierigkeit ließ sich durch Ansäuern der Merkaptidlösung das freie Merkaptan und aus diesem mit den üblichen Oxydationsmitteln auch das Disulfid gewinnen. Wie allgemein in anderen Reihen beobachtet wurde, zeichnet sich auch das 1-Amino-4-Anilido-2-Merkaptan durch relative Unbeständigkeit, und das zugehörige Disulfid durch die Eigentümlichkeit aus, sich schwer in kristallisierten Zustand überführen zu lassen.

Nach Abschluß dieser Versuche wollte ich in dem 1-Amino-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon die Amidogruppe über die Diazoverbindung nach der Sandmeyerschen Reaktion gegen Jod austauschen, ein Verfahren, das Lenhard und seinen Schülern in anderen Reihen und auch bei dem 1-Amino-2-4-Dibrom-Anthrachinon ohne erhebliche Schwierigkeit gelang. Merkwürdigerweise gelang mir dieser Austausch bei meinem 1-Amino-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon nicht, obwohl ich viele Versuche in dieser Richtung anstellte. Ich beabsichtigte nun, in anderer Weise zu versuchen, trotzdem zum 1-Jod-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon zu gelangen, wobei mir folgender Weg gangbar erschien:

Auf das wie erwähnt leichter zugängliche 1-Jod-2-4-Dibrom-Anthrachinon wollte ich die auf ein Halogenatom berechnete Menge Anilin bei möglichst mildem Reaktionsverlauf einwirken lassen und erwartete, daß es mir gelingen würde, dabei entweder das α-Jod- oder das α-Bromatom allein gegen den Anilidorest auszutauschen. Der Versuch mißlang, und was ich zuvor vermutet hatte, trat ein. Beide Halogenatome erwiesen sich als gleichermaßen reaktionsfähig und ich gelangte zum 1-4-Dianilido-2-Brom-Anthrachinon, einem in wohlausgebildeten, intensiv blau gefärbten Nadeln kristallisierenden Stoff.



Um die Übersicht über die aus meiner Arbeit hervorgegangenen neuen Stoffe zu erleichtern, lasse ich hier eine Zusammenstellung derselben folgen:

Tabelle.

Äther des Anthrachinon-β-merkaptans.	1. Aus 1-Jod-2-Brom-Anthrachinon: Schmelzpunkt:	2. Aus β-Merkaptan: Schmelzpunkt:	3. Aus 1-Jod-2-4-Dibrom-Anthrachinon: Schmelzpunkt:
Methyläther	150,5°	162°	151°
Methylsulfon	230°	230°	—
Äthyläther	139°	138°	138°
Äthylsulfon	154°	154°	—
Benzyläther	138°	138°	—
Benzylsulfon	212°	212°	—

1-Amino-2-4-Dibrom-Anthrachinon F.P. 226°
1-Amino-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon F.P. 208°
1-Amino-2-Natriummerkaptid-4-Anilido-Anthrachinon — —
1-Amino-2-Merkaptan-4-Anilido-Anthrachinon F.P. 228°
1-Amino-2-Disulfid-4-Anilido-Anthrachinon F.P. 273°
1-Amino-2-Thiomethyl-4-Anilido-Anthrachinon F.P. 168°

1-Amino-2-Thioäthyl-4-Anilido-Anthrachinon	F.P. 130°
1-Amino-2-Thiobenzyl-4-Anilido-Anthrachinon	F.P. 170°
1-Benzoylamino-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon	F.P. 237° zers.
1-Benzylidenamino-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon	F.P. 205°
1-Benzoylamino-2-Thiomethyl-4-Anilido-Anthrachinon	F.P. 217°
1-Benzoylamino-2-Thioäthyl-4-Anilido-Anthrachinon	F.P. 242°
1-Amino-2-Thiophenyl-4-Anilido-Anthrachinon	F.P. 156°
1-Amino-2-p-Thiotolyl-4-Anilido-Anthrachinon	F.P. 136°
2-Thiokohlensäureäthylester des 1-Amino-4-Anilido-Anthrachinons	F.P. 145—148° zers.
1-2-Oxythiazol des 4-Anilido-Anthrachinons	F.P. 220°
2-Thioglykolsäureester des 1-Amino-4-Anilido-Anthrachinons	F.P. 161°
1-4-Anilido-2-Brom-Anthrachinon	F.P. 185°

Experimenteller Teil.

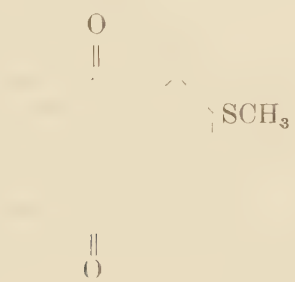
Ausgangsmaterial: 1-Jod-2-Brom-Anthrachinon.

Reines Material läßt sich nach der von Elias ausgearbeiteten Vorschrift durch Diazotieren von 1-Amino-2-Brom-Anthrachinon in schwefelsaurer Lösung und Verkochen derselben mit einer wässerigen Auflösung der berechneten Menge Jodkalium in guter Ausbeute darstellen. Der erhaltene Stoff kristallisiert aus Alkohol oder Pyridin in rotgelben Blättchen, die bei 216° schmelzen.

Natriummerkaptidlösung des β-Merkaptans.

2 g reines 1-Jod-2-Brom-Anthrachinon werden in 75 ccm frisch bereitetem, alkoholischem Kali am Rückflußkühler unter gleichzeitigem Einleiten eines mäßigen Schwefelwasserstoffstromes zum Sieden erhitzt. Nach etwa einstündigem Erhitzen und Einleiten ist die Reaktion beendet, was sich auch daran erkennen läßt, daß die Farbe der Lösung, die von Rot in Blauviolett inzwischen umgeschlagen ist, sich nicht mehr ändert. Man verdünnt mit dem halben Volumen heißen Wassers und filtriert von Verunreinigungen rasch ab. Die so gewonnene Lösung des Merkaptids dient als Ausgangsmaterial für die nachfolgenden Versuche.

Methyläther des β-Merkaptans.



Die heiße Merkaptidlösung wird tropfenweise mit der berechneten Menge Jodmethyl unter Umschütteln versetzt, etwas heißes Wasser hinzugefügt, und zum Erkalten längere Zeit sich selbst überlassen. Hierbei scheidet sich der Methyläther in Form gelbbrauner Nadeln ab, die aus Alkohol umkristallisiert bei 150,5° schmelzen.

Analyse.

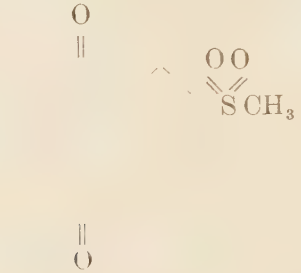
1. 0,3488 g Sbst. ergaben 0,3206 g $BaSO_4$
2. 0,2742 g Sbst. ergaben 0,2510 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{15}H_{10}O_2S = 254{,}5.$

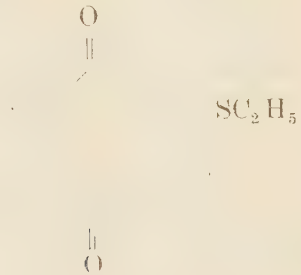
S: 12,61% 1. S: 12,68%
2. S: 12,58%.

Sulfon des β-Methyläthers.



0,5 g des aus Alkohol umkristallisierten Methyläthers löst man in möglichst wenig heißem Eisessig und fügt — unter dauerndem Erhitzen und Umschütteln — soviel einer Auflösung von Chromsäureanhydrid in Eisessig hinzu, bis das Reaktionsgemisch eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Man versetzt alsdann mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung und läßt erkalten. Das Sulfon fällt hierbei in hellgelben, prismenartigen Kristallen aus, die man aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert. F.P. 230°.

Äthyläther des β-Merkaptans.



Zu der heißen, verdünnten Merkaptidlösung gibt man allmählich unter Erwärmen die berechnete Menge Jodäthyl hinzu und läßt zum Erkalten stehen. Hierbei scheidet sich der Äther in Form gelbbrauner Nadeln ab. Man saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser und Alkohol aus. Nach mehrmaliger Kristallisation aus Alkohol wird ein bei 139° konstant schmelzendes Produkt erhalten.

Analyse:

0,1332 g Sbst. ergaben 0,1157 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}O_2S = 268{,}17.$	
S: 11,96%	S: 11,92%.

Molekulargewichtsbestimmung.

Berechnet: Mol.-Gew. = 268,06.

0,1998 g Sbst. gaben in 10 g Naphtalin eine Depression von:

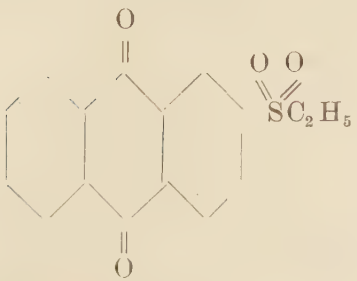
1. 0,45°.

Gefunden: Mol.-Gew. = 306.

2. 0,55°.

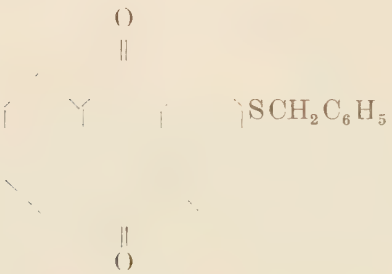
Gefunden: Mol.-Gew. = 282.

Sulfon des Äthyläthers.



Um den Äthyläther zum Sulfon zu oxydieren, löst man 0,5 g desselben in Eisessig und fügt bis zur bleibenden Hellgelbfärbung eine Auflösung von Chromsäureanhydrid in Eisessig hinzu. Nach Zusatz von heißem Wasser läßt man erkalten und erhält so das Sulfon in hellgelben, prismenförmigen Kristallen, die bei 154° schmelzen.

Benzyläther des β-Merkaptans.



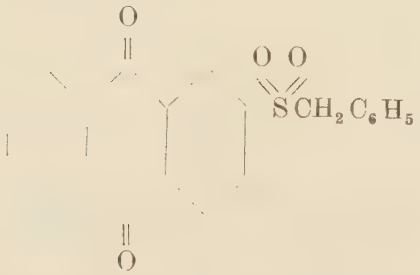
1-Jod-2-Brom-Anthrachinon wird mit frisch dargestelltem, selbstbereitetem alkoholischem Kali unter dauerndem Einleiten von Schwefelwasserstoff zum Sieden erhitzt, und die so erhaltene Merkaptidlösung in die genau berechnete Menge Benzylchlorid hineinfiltriert. Ein Überschuß an Chlorid ist unter allen Umständen zu vermeiden, da dieser die Abscheidung des Äthers sehr erschwert. Man läßt erkalten und saugt das abgeschiedene Produkt ab. Durch Waschen mit Alkohol und Äther befreit man den Niederschlag von anhaftendem Benzylchlorid, und wäscht hierauf zur Entfernung des Kaliumchlorids mit heißem Wasser gut aus. Durch Kristallisation aus verdünntem Alkohol wird der reine Äther in Form goldgelber Nadeln gewonnen, die bei 138° schmelzen.

Analyse.

0,1696 g Sbst. ergaben 0,1210 g $BaSO_4$.

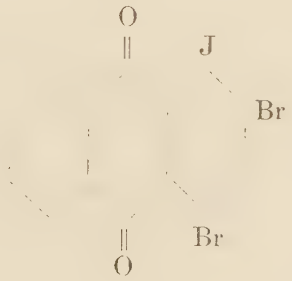
Berechnet:	Gefunden:
$C_{21}H_{14}O_2S = 330{,}18.$	
S: 9,71 %	S: 9,8 %.

Sulfon des Benzyläthers.

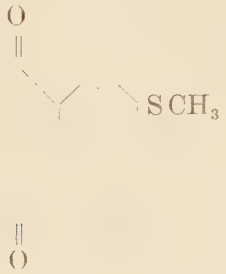


Zur Oxydation des Benzyläthers zum Sulfon wird derselbe in Eisessig gelöst und mit einer Auflösung von Chromsäureanhydrid in Eisessig in der beim Sulfon des Methyläthers beschriebenen Weise versetzt, bis eine Änderung der Farbe des Reaktionsgemisches nicht mehr eintritt. Nach Zusatz von heißem Wasser läßt man erkalten, wobei das Sulfon sich abscheidet. Durch Kristallisation aus Eisessig wird es in reinem Zustande gewonnen, und schmilzt dann bei 212°.

Ausgangsmaterial: 1-Jod-2-4-Dibrom-Anthrachinon.



Methyläther des β-Merkaptans.



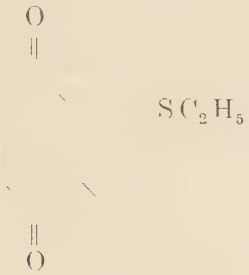
10 g durch Kristallisation aus Aceton gereinigtes 1-Jod-2-4-Dibrom-Anthrachinon werden in der oben beschriebenen Weise mit frischbereiteter, alkoholischer Schwefelkalilösung unter dauerndem Einleiten eines mäßigen Schwefelwasserstoffstromes zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit ist eine rote Lösung entstanden, die mit Jodmethyl versetzt und weitere 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt wird. Nach dem Erkalten über Nacht wird von dem ausgeschiedenen Jodkalium filtriert und durch Zusatz von Wasser zum Filtrate der Äther ausgefällt. Das in Alkohol und Äther schwer, in Eisessig und Pyridin dagegen leicht lösliche Produkt wird aus letzterem umkristallisiert, und so in gelbbraunen Nadeln gewonnen, die bei 151° schmelzen. Ausbeute 2,5 g.

Analyse.

0,1152 g Sbst. ergaben 0,1050 g $BaSO_4$.

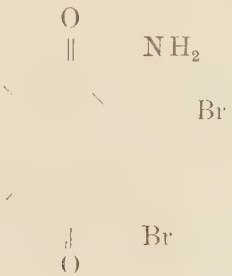
Berechnet:	Gefunden:
$C_{15}H_{10}O_2S = 254{,}5.$	
S: 12,61 %	S: 12,53 %.

Äthyläther des β-Merkaptans.



5 g 1-Jod-2-4-Dibrom-Anthrachinon werden mit frisch hergestellter, alkoholischer Schwefelkalilösung unter andauerndem Einleiten eines gelinden Schwefelwasserstoffstromes 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Von ungelöst gebliebenen Anteilen wird hierauf filtriert, die berechnete Menge Jodäthyl zugesetzt, und weitere 4 Stunden erhitzt. Man läßt erkalten und filtriert von dem ausgeschiedenen Jodkalium ab. Zu dem wieder gelinde erwärmten Filtrat fügt man warmes Wasser bis zur Trübung, beseitigt diese wieder durch kurzes Erhitzen, und läßt dann über Nacht stehen. Es scheidet sich hierbei der Äthyläther in sehr geringer Menge als amorphes, braungelbes Pulver aus, das man nach mehrmaligem Aufnehmen mit Alkohol in braungelben Nadeln gewinnt, die bei 138° schmelzen.

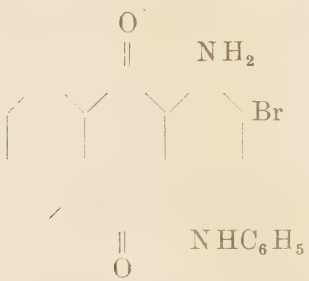
Ausgangsmaterial: 1-Amino-2-4-Dibrom-Anthrachinon.



Das mir von den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellte Material kristallisierte ich aus Pyridin um, und erhielt es so in kleinen, blutroten Nadeln, die bei 226° schmolzen.

Die Reinigung des Rohmaterials ist unerläßlich, da demselben noch Verunreinigungen anhaften, die bei allen Umsetzungen den Verlauf der Reaktion störend beeinflussen.

1-Amino-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon.



10 g des durch Kristallisation gereinigten 1-Amino-2-4-Dibrom-Anthrachinons werden mit der zehnfachen Menge frischdestilliertem Anilin 3—4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Im Verlaufe dieser Zeit hat das Reaktionsgemisch eine blaue Farbe angenommen. Man filtriert warm und läßt erkalten. Zur Trennung des Anilidoproduktes von dem im Überschuß angewandten Anilin sind zwei Wege gangbar:

a) Man schickt durch das Reaktionsgemisch einen Dampfstrom und destilliert so den Überschuß an Anilin ab. Der im Kolben zurückgebliebene, zusammengebackene, schwarzblau gefärbte Stoff wird durch Filtrieren von dem Wasser getrennt und durch Kristallisation aus Pyridin gereinigt.

b) Man fügt zu dem Reaktionsgemisch wässrige Salzsäure und erwärmt gelinde. Dadurch wird der Überschuß

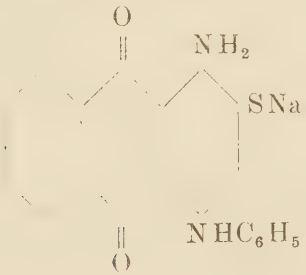
von Anilin in salzsaures Anilin übergeführt, und das 1-Amido-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon als dunkel gefärbte Masse ausgefällt. Nach dem Filtrieren wird das Produkt fein zerrieben und mehrmals mit kaltem Alkohol ausgezogen, wodurch die letzten Spuren zurückgehaltenen Anilins fortgenommen werden. Aus Pyridin umkristallisiert, wird reines Material in Form blauvioletter Nadeln gewonnen, die bei 208° schmelzen.

Analyse.

1. 0,1308 g Sbst. ergaben 0,0620 g AgBr
2. 0,1598 g Sbst. ergaben 0,0750 g AgBr.

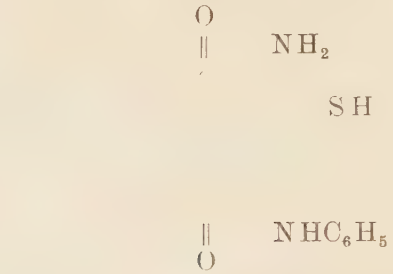
Berechnet:	Gefunden:
$C_{20}H_{13}O_2N_2Br = 393{,}04.$	
Br: 20,34 %	1. Br: 20,2 %
	2. Br: 19,97 %.

1-Amino-2-Natriummerkaptid-4-Anilido-Anthrachinon.



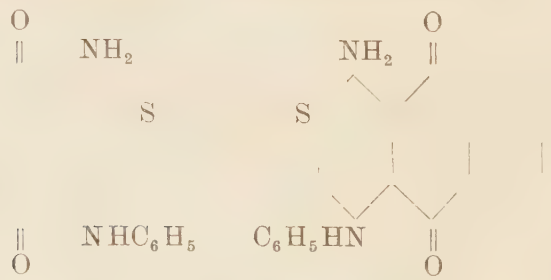
8 g 1-Amino-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon werden mit einer Auflösung von 9 g kristallisiertem Natriumsulfid in 150 ccm Alkohol etwa 1½ Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit hat das Reaktionsgemisch eine bleibende, violette Farbe angenommen. Von geringen, ungelösten Anteilen wird heiß filtriert, und die so gewonnene Merkaptidlösung sofort weiter verarbeitet. Längeres Stehen veranlaßt die Abscheidung von Disulfid.

1-Amino-2-Merkaptan-4-Anilido-Anthrachinon.



Fügt man zur Merkaptidlösung verdünnte Salzsäure oder Essigsäure, so scheidet sich das Merkaptan als amorpher, dunkelvioletter Niederschlag ab, der rasch unter Vermeidung von Luftzutritt filtriert, gewaschen und getrocknet bei 228° schmilzt.

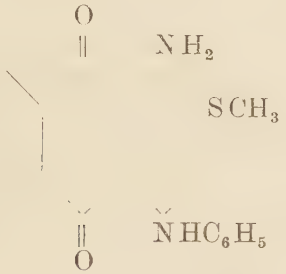
1-Amino-2-Disulfid-4-Anilido-Anthrachinon.



Um die Oxydation des Merkaptans zum Disulfid herbeizuführen, versetzt man die Natriummerkaptidlösung mit einer Auflösung von Ferricyankalium, oder leitet mehrere Stunden lang einen mäßigen Luftstrom durch die erwärmte Lösung. Im ersten Falle tritt die Abscheidung des Disulfides sofort ein. Man filtriert ab, wäscht gut mit heißem Wasser aus, und nimmt zur Reinigung des Stoffes mehrmals in Pyridin auf. Das Disulfid wird hierbei als

amorphes, blauschwarz gefärbtes Produkt gewonnen, das bei 273° schmilzt, aber nicht der Analyse unterworfen wurde.

2-Thiomethyläther des 1-Amino-4-Anilido-Anthrachinons.



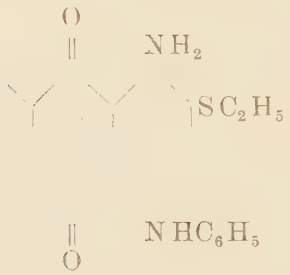
Versetzt man die heiße Natriummerkaptidlösung tropfenweise mit einem geringen Überschuß an Jodmethyl, so tritt die Bildung des Äthers sofort ein. Man vervollkommnet die Abscheidung durch Zusatz von heißem Wasser. Nach völligem Erkalten filtriert man das abgeschiedene Produkt ab, wäscht sorgfältig mit heißem Wasser und etwas kaltem Alkohol aus und trocknet. Durch Kristallisation aus Alkohol erhält man tief violettgefärbte Kristallnadeln, die bei 168° schmelzen. Der Thiomethyläther ist auch in leicht siedenden Lösungsmitteln gut löslich.

Analyse.

1. 0,1301 g Sbst. ergaben 0,0838 g $BaSO_4$
2. 0,1481 g Sbst. ergaben 0,0957 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{21}H_{16}O_2N_2S = 360{,}22.$	
S: 8,9%	1. S: 8,85%
	2. S: 8,88%.

2-Thioäthyläther des 1-Amino-4-Anilido-Anthrachinons.



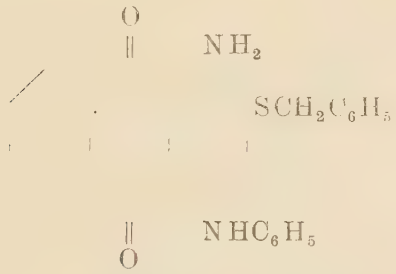
Die Bildung dieses Thioäthers erfolgt leicht, wenn man zur heißen, filtrierten und mit dem gleichen Volumen heißen Wassers verdünnten Merkaptidlösung die berechnete Menge Jodäthyl tropfenweise zugibt und mehrere Stunden zum Erkalten stehen läßt. Das in kristallinischer Form abgeschiedene Rohprodukt wird abfiltriert und durch einmalige Kristallisation aus Alkohol gereinigt. Der reine Thioäther bildet alsdann glänzende, blauviolette Nadeln, die bei 130° schmelzen.

Analyse.

1. 0,1502 g Sbst. ergaben 0,0921 g $BaSO_4$
2. 0,1258 g Sbst. ergaben 0,0769 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{22}H_{18}O_2N_2S = 374{,}23.$	
S: 8,56 %	1. S: 8,42 %
	2. S: 8,40 %.

2-Thiobenzyläther des 1-Amino-4-Anilido-Anthrachinons.



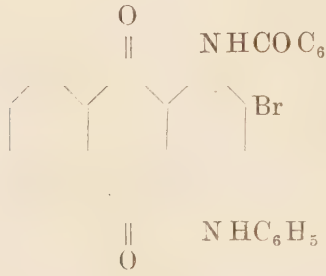
Läßt man zur heißen Merkaptidlösung tropfenweise die theoretisch erforderliche Menge Benzylchlorid zufließen und dann längere Zeit zum Erkalten stehen, so scheidet sich der Thiobenzyläther in fester Form aus. Wird mehr als die berechnete Menge des Chlorides angewendet, so scheidet sich der Äther in öliger, schwer zu reinigender Form ab. Um daraus ein festes Rohprodukt zu gewinnen, muß der Überschuß an Benzylchlorid mit Wasserdampf abdestilliert werden. Der abgeschiedene Thioäther wird abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und dann aus Pyridin umkristallisiert. Das reine Produkt bildet blauviolette Kristallnadeln, die bei 170° schmelzen.

Analyse.

1. 0,1466 g Sbst. ergaben 0,0778 g $BaSO_4$
2. 0,1379 g Sbst. ergaben 0,0741 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{27}H_{20}O_2N_2S = 436{,}25.$	
S: 7,35 %	1. S: 7,29 %
	2. S: 7,36 %.

1-Benzoylamino-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon.



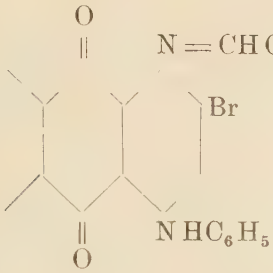
Um diesen Stoff darzustellen, fügt man zu 1 g 1-Amino-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon so viel Benzoylchlorid, daß bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade gerade völlige Auflösung eintritt. Man erhitzt alsdann auf siedendem Wasserbade so lange, bis das Reaktionsgemisch dunkelbraune Farbe angenommen hat, und läßt darauf erkalten. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das Benzoylamin als dunkelbraun gefärbtes, amorphes Produkt ab. Aus Pyridin lassen sich braunrote Kristallnadeln gewinnen, die bei 237° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse.

1. 0,1366 g Sbst. ergaben 0,0532 g AgBr
2. 0,1380 g Sbst. ergaben 0,0534 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{27}H_{17}O_3N_2Br = 497{,}08.$	
Br: 16,83 %	1. Br: 16,6 %
	2. Br: 16,45 %.

1-Benzylidenamino-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon.



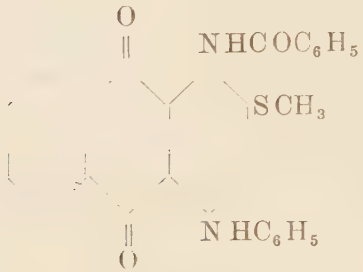
2 g 1-Amino-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon werden bei etwa 50—60° mit so viel Benzalchlorid versetzt, als zur Auflösung erforderlich ist. Das entstandene Reaktionsgemisch wird auf lebhaft siedendem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Lösung dunkelbraune Farbe angenommen hat. Aus der abgekühlten Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Alkohol das Benzylidenprodukt in kristallisierter Form ab. Aus Eisessig oder Pyridin umkristallisiert, werden braune Kristallnadeln gewonnen, die bei 205° schmelzen.

Analyse.

1. 0,1366 g Sbst. ergaben 0,0532 g AgBr
2. 0,1380 g Sbst. ergaben 0,0534 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{27}H_{17}O_2N_2Br = 481{,}08.$	
Br: 16,62 %	1. Br: 16,6 %
	2. Br: 16,45 %.

1-Benzoylamino-2-Thiomethyl-4-Anilido-Anthrachinon.



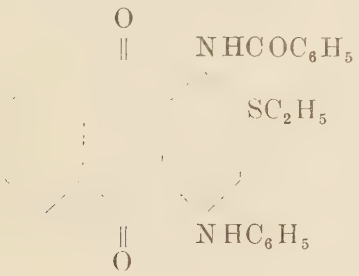
0,5 g 1-Amino-2-Thiomethyl-4-Anilido-Anthrachinon werden unter Anwendung eines Steigrohres über kleiner Flamme so lange mit einem geringen Überschuß an Benzoylchorid erhitzt, bis die anfänglich blaue Farbe in Braun umgeschlagen ist. Wird zu stark erhitzt, so tritt leicht Zersetzung ein. Beim Erkalten scheidet sich das Rohprodukt in Kristallen aus, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 217°.

Analyse.

1. 0,1920 g Sbst. ergaben 10,2 ccm N bei 11° u. 754 mm Hg.
2. 0,1703 g Sbst. ergaben 9,04 ccm N bei 17° u. 753 mm Hg.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{28}H_{20}O_3N_2S = 464{,}25.$	
N: 6,04%.	1. N: 6,25%
	2. N: 6,12%.

1-Benzoylamino-2-Thioäthyl-4-Anilido-Anthrachinon.



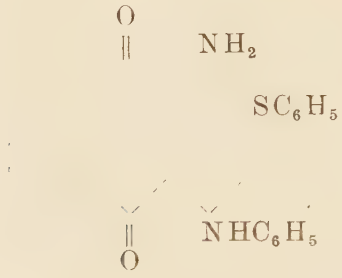
0,5 g 1-Amino-2-Thioäthyl-4-Anilido-Anthrachinon wird unter Erwärmen in der zur Lösung hinreichenden Menge Benzoylchlorid gelöst und die blaue Lösung noch so lange erwärmt, bis die Farbe in Braun umgeschlagen ist. Man fällt das Rohprodukt durch Zusatz von etwas Alkohol, saugt ab und wäscht mit Alkohol und Äther. Aus Pyridin kristallisiert der Stoff in braunen Kristallnadeln, die bei 242° schmelzen.

Analyse.

1. 0,1968 g Sbst. ergaben 0,0931 g $BaSO_4$
2. 0,1777 g Sbst. ergaben 0,0884 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{29}H_{22}O_3N_2S = 478{,}3.$	
S: 6,71 %	1. S: 6,52 %
	2. S: 6,83 %.

1-Amino-2-Thiophenyl-4-Anilido-Anthrachinon.



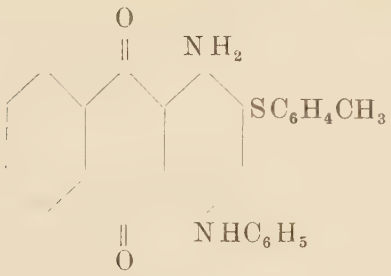
1 g Ausgangsmaterial wird in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit 50 ccm Alkohol und der berechneten Menge Thiophenol unter Zusatz von 5 g pulverisierten reinen Ätzkalis so lange erhitzt, bis eine violettrote Färbung des Reaktionsgemisches eingetreten ist. Man läßt erkalten, neutralisiert durch Zusatz von Essigsäure und saugt dann das entstandene Reaktionsprodukt ab. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther wird aus Alkohol umkristallisiert, und der Thiophenyläther in feinen, blaugefärbten Kristallnadeln gewonnen, die bei 156° schmelzen.

Analyse.

1. 0,1601 g Sbst. ergaben 0,0851 g $BaSO_4$
2. 0,1480 g Sbst. ergaben 0,0820 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{26}H_{18}O_2N_2S = 422{,}23.$	
S: 7,59 %	1. S: 7,30 %
	2. S: 7,61 %.

1-Amino-2-p-Thiotolyl-4-Anilido-Anthrachinon.



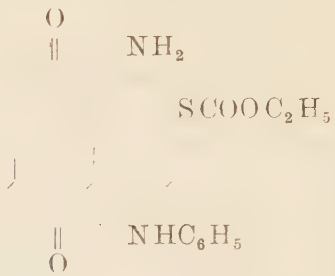
Um zu diesem Stoff zu gelangen, erhitzt man 1 g 1-Amino-2-Brom-4-Anilido-Anthrachinon $^3/_4$ Stunden lang mit 50 ccm Alkohol am Rückflußkühler unter Zusatz der berechneten Menge p-Thiokresol und 5 g Ätzkali. Sobald das Reaktionsgemisch blauviolette Farbe angenommen hat, kann man die Reaktion als beendigt ansehen. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich bei der Neutralisation mit Essigsäure der p-Thiotolyläther in kristallisiertem Zustande ab. Zur Reinigung wird nochmals aus Alkohol umkristallisiert und dadurch analysenreines Material in Form blauer Nadeln gewonnen, die bei 136° schmelzen.

Analyse.

1. 0,1424 g Sbst. ergaben 0,0762 g $BaSO_4$
2. 0,1312 g Sbst. ergaben 0,0707 g $BaSO_4$.

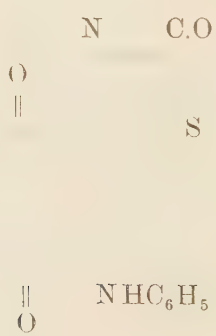
Berechnet:	Gefunden:
$C_{27}H_{20}O_2N_2S = 436{,}25.$	
S: 7,33 %	1. S: 7,36 %
	2. S: 7,40 %.

2-Thiokohlensäureäthylester des 1-Amino-4-Anilido-Anthrachinons.



Versetzt man die kalte Merkaptidlösung mit der theoretisch erforderlichen Menge Chlorkohlensäureäthylester, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein dunkelviolett gefärbter Äther aus, den man absaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther wäscht und trocknet. Der in fast allen Lösungsmitteln leicht lösliche Stoff konnte trotz vieler Versuche in kristallinischem Zustande nicht gewonnen werden. Das Rohprodukt schmilzt unscharf und unter Zersetzung zwischen 145—148°. Von einer Analyse wurde abgesehen.

1-2-Oxythiazol des 4-Anilido-Anthrachinons.



Dieses Kondensationsprodukt kann man aus dem eben beschriebenen Thiokohlensäureester durch Kochen mit Säuren gewinnen. Am besten verläuft die Darstellung auf folgende Weise: 1 g des Thiokohlensäureesters wird mit 75 g Eisessig etwa 5 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Hierbei tritt ein Farbenumschlag von Violett in Blau ein. Die heiße Flüssigkeit wird durch Filtration von Ungelöstem getrennt und dann erkalten lassen, wobei sich das Oxythiazol in feinen Kristallnadeln abscheidet. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Das reine Reaktionsprodukt bildet blaugefärbte Nadeln, die bei 220° schmelzen.

Analyse.

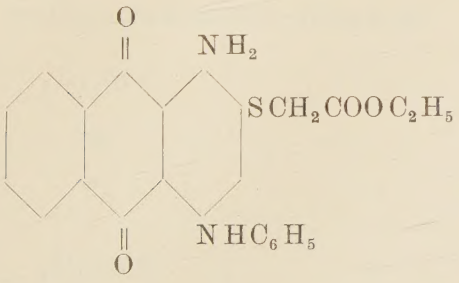
1. 0,1802 g Sbst. ergaben 0,1130 g $BaSO_4$
2. 0,1970 g Sbst. ergaben 0,1240 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{21}H_{12}O_3N_2S = 372{,}19.$

S: 8,62 % 1. S: 8,6 %
2. S: 8,5 %.

2-Thioglykolsäureester des 1-Amino-4-Anilido-Anthrachinons.



Zur heißen 1-Amino-4-Anilido-Anthrachinon-2-Natriummerkaptidlösung fügt man einen geringen Überschuß an Chloressigsäureäthylester, kocht kurz auf und läßt langsam erkalten. Das hierbei abgeschiedene Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gut ausgewaschen und alsdann aus Alkohol umkristallisiert. Der reine Stoff bildet violettgefärbte Nadeln, die bei 161° schmelzen.

Analyse.

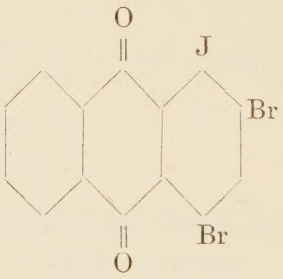
1. 0,1277 g Sbst. ergaben 0,0723 g $BaSO_4$
2. 0,1380 g Sbst. ergaben 0,0754 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

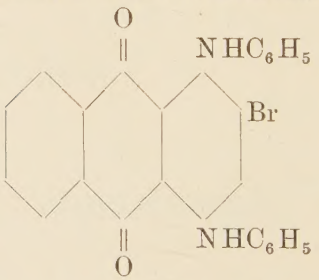
$C_{24}H_{20}O_4N_2S = 432{,}25$.

S: 7,43 % 1. S: 7,77 %
2. S: 7,51 %.

Ausgangsmaterial: 1-Jod-2-4-Dibrom-Anthrachinon.



1-4-Anilido-2-Brom-Anthrachinon.



10 g des durch Kristallisation aus Aceton gereinigten, nach den Angaben von Elias[1] dargestellten Trihalogenproduktes werden mit 150 ccm frischdestilliertem Anilin 2 Stunden am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit hat die Lösung eine intensiv blaue Farbe angenommen, die sich nun nicht mehr ändert. Aus dem Reaktionsgemisch destilliert man mit Wasserdampf das überschüssige Anilin ab, trennt das im Kolben zurückgebliebene, schwarzblau gefärbte Rohprodukt von dem Wasser, zerreibt es fein, und wäscht es zur Entfernung noch anhaftender Spuren von Anilin auf der Nutsche mit Alkohol aus. Durch Kristallisation aus Pyridin erhält man ein in wohlausgebildeten, blaugefärbten Nadeln kristallisierendes reines Produkt, das bei 185° schmilzt.

Analyse.

1. 0,1461 g Sbst. ergaben 0,0592 g AgBr
2. 0,1513 g Sbst. ergaben 0,0601 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{26}H_{17}O_2N_2Br = 469{,}16.$	
Br: 17,04 %	1. Br: 17,21 %
	2. Br: 16,9 %.

[1] Ernst Elias, Diss. Freiburg 1913.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium (Abteilung der naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät) zu Freiburg i. Br. ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Privatdozent Dr. Lenhard, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit und deren wohlwollende Förderung verdanke, sowie Herrn Professor Dr. Gattermann, meinem hochverehrten Lehrer, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.